



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 184 725**  
**A2**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85115125.8

Int. Cl.: **G 03 F 7/02, G 03 C 1/68**

Anmeldetag: 28.11.85

Priorität: 06.12.84 US 678912

Anmelder: **AMERICAN HOECHST CORPORATION,**  
Route 202-206 North, Somerville, N.J. 08876 (US)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.06.86  
Patentblatt 86/25

Erfinder: **Walls, John E., 19 Bowlby Street, Hampton,**  
N.J. 08801 (US)  
Erfinder: **Tellechea, Carlos, 82 East End Avenue,**  
Shrewsbury New Jersey 07701 (US)

Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB NL

Vertreter: **Euler, Kurt Emil, Dr. et al, KALLE**  
Niederlassung der Hoechst AG  
Rheingastrasse 190 Postfach 3540,  
D-6200 Wiesbaden 1 (DE)

### Lichtempfindliches Gemisch.

Es wird ein lichtempfindliches Gemisch beschrieben, das als wesentliche Bestandteile ein polymeres Bindemittel, ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt, einen Initiator für die Photopolymerisation, einen niedermolekularen Acryl- oder Methacrylsäureester mit 3 bis 6 ungesättigten Gruppen und ein Urethangruppen enthaltendes Oligomeres enthält, das durch Umsetzen eines im wesentlichen linearen oligomeren Diols mit 2 mol eines Diisocyanats und weiteres Umsetzen des erhaltenen oligomeren Diisocyanats mit 2 mol eines Hydroxyalkylsters der Acryl- oder Methacrylsäure erhalten worden ist.

Das Gemisch ist zur Herstellung von Flachdruckplatten mit hoher Auflage geeignet.

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

84/K106

- 1 -

25. November 1985

WLK-Dr.N.-ur

### Lichtempfindliches Gemisch

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches Gemisch,  
5 das zur Herstellung verbesserter lichtempfindlicher  
Materialien, insbesondere von Flachdruckplatten, ge-  
eignet ist. Die erfindungsgemäßen Druckplatten zeichnen  
sich durch eine höhere Druckauflage aus.

10 Die meisten bekannten negativ arbeitenden Flachdruck-  
platten bestehen aus einem Metallträger, der mit einem  
Gemisch aus einem Polykondensationsprodukt einer  
lichtempfindlichen Diazoniumverbindung und geeigneten  
harzartigen Bindemitteln, Farbmitteln, Stabilisatoren,  
15 Belichtungsindikatoren, Netzmitteln usw., beschichtet  
ist.

Aus den DE-A 23 61 931, 29 03 270 und 30 07 212 sind  
Kombinationen derartiger Gemische mit polymerisierbaren  
20 Verbindungen und Photoinitiatoren bekannt, die sich  
durch eine höhere Auflösung gegenüber reinen photopoly-  
merisierbaren Schichten und eine höhere Druckauflage  
gegenüber Schichten auszeichnen, die allein Diazover-  
bindungen als lichtempfindliche Substanzen enthalten.  
25 Im Zuge steigender Anforderungen wäre jedoch eine  
weitere Erhöhung der Druckauflage wünschenswert.

Aufgabe der Erfindung war es, ein lichtempfindliches  
Gemisch vorzuschlagen, das zur Herstellung von Flach-  
30 druckplatten mit weiter erhöhter Auflage geeignet ist.

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 2 -

Erfindungsgemäß wird ein lichtempfindliches Gemisch,  
das für die Herstellung von Flachdruckplatten geeignet  
ist, vorgeschlagen, das als wesentliche Bestandteile

- 5 a) ein polymeres Bindemittel,
- b) ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt,
- c) einen radikalisch polymerisierbaren Acryl- oder  
Methacrylsäureester und
- d) einen Initiator für die Photopolymerisation

10

enthält.

Das erfindungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeich-  
net, daß der radikalisch polymerisierbare Acryl- oder  
15 Methacrylsäureester ein Gemisch aus

- c1) einem niedermolekularen Acryl- oder Methacryl-  
säureester mit 3 bis 6 ungesättigten Gruppen und
- 20 c2) einem Urethangruppen enthaltenden Oligomeren ist,  
das durch Umsetzen eines im wesentlichen linearen  
oligomeren Diols mit 2 mol eines Diisocyanats und  
weiteres Umsetzen des erhaltenen oligomeren Diiso-  
cyanats mit 2 mol eines Hydroxyalkylesters der  
Acryl- oder Methacrylsäure erhalten worden ist.

25

Die für die erfindungsgemäßen Gemische geeigneten Bin-  
demittel sind vorzugsweise Polymere, die bei Bestrah-  
lung mit aktinischem Licht nicht mit sich selbst oder  
anderen Verbindungen reagieren. Sie sollten im wesent-  
30 lichen in organischen Lösemitteln löslich und bevorzugt

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 3 -

nicht überwiegend alkali-, säure- oder wasserlöslich sein. Das Molekulargewicht des Bindemittels muß einerseits so hoch sein, daß eine zähe Schicht mit klebfreier Oberfläche erhalten wird, die bei Verwendung als Flachdruckplatte eine große Anzahl qualitativ einwandfreier Drucke liefert. Andererseits darf das Molekulargewicht des Bindemittels aber auch nicht so hoch sein, daß seine Löslichkeit im lichtempfindlichen Gemisch und bei der Entwicklung beeinträchtigt wird. Das Molekulargewicht des Bindemittels sollte höher als etwa 20 000, bevorzugt höher als etwa 30 000, und insbesondere höher als etwa 40 000 sein.

Als Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Bindemittel seien Epoxyharze, Polyvinylacetat, Polyvinylacetale, Polyester, Polyamide, Polyether, Polyurethane und Polyacrylharze, die Homo- oder Copolymeren von Acryl- oder Methacrylsäureestern und/oder von Acryl- oder von Acryl- oder Methacrylsäure sind, genannt. Bevorzugt wird als Bindemittel ein Polymeres aus Vinylacetat-, Vinylalkohol- und Vinylformaleinheiten verwendet, z. B. eines, das unter der Bezeichnung Formvar 12/85 von Monsanto, St. Louis, Missouri, USA, vertrieben wird.

Der Gehalt des Gemischs an polymerem Bindemittel beträgt im allgemeinen etwa 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugt etwa 30 bis 65 Gew.-%, insbesondere etwa 35 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen.

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 4 -

Als Photoinitiatoren eignen sich besonders radikalische Photoinitiatoren, deren Absorptionsbereich bei etwa 320 bis 400 nm liegt. Dazu gehören zum Beispiel Acetophenone, Benzophenone, Triazine, Benzoine, Benzoinether, Xanthone, Thioxanthone, Acridine und Benzochinone. Bevorzugt werden aromatisch substituierte Bis-trichlor-methyl-triazine, wie sie in den DE-A 22 43 621 und 27 18 259 und insbesondere in der EP-A 137 452 beschrieben sind. 2-(4-Styryl-phenyl)-4,6-bis-trichlor-methyl-s-triazin ist ein besonders bevorzugter Photoinitiator.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Gemischs an Photoinitiator beträgt bevorzugt etwa 1,5 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 2,0 bis 6,0 Gew.-%, und insbesondere etwa 3,0 bis 4,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen.

Als Diazoniumsalz kann erfindungsgemäß jede der bekannten geeigneten polymeren Diazoniumverbindungen eingesetzt werden. Zu den geeigneten Diazoniumverbindungen gehören die Formaldehydkondensate, wie sie beispielsweise in den US-A 2 063 631 und 2 667 415 beschrieben sind und die Mischkondensationsprodukte, wie sie beispielsweise in den US-A 3 849 392, 3 867 147 und 4 436 804 beschrieben sind.

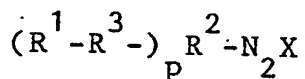
Die bevorzugten Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukte enthalten wiederkehrende Einheiten A-N<sub>2</sub>X und B, die durch zweibindige, von einer kondensationsfähigen

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 5 -

Carbonylverbindung abgeleitete Zwischenglieder verbunden sind, wobei die Einheiten A-N<sub>2</sub>X sich aus Verbindungen der allgemeinen Formel



ableiten und wobei

X das Anion der Diazoniumverbindung,

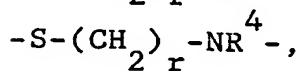
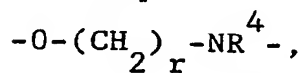
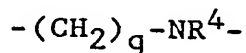
p<sub>1</sub> eine ganze Zahl von 1 bis 3,

10 R<sub>1</sub> einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest mit mindestens einer kondensationsfähigen Position,

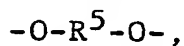
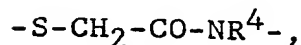
R<sub>2</sub> eine Arylengruppe der Benzol- oder Naphthalinreihe,

R<sub>3</sub> eine Einfachbindung oder eine der Gruppen:

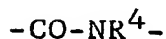
15



20



25



30

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 6 -

bedeuten, worin

- q eine Zahl von 0 bis 5,  
r eine Zahl von 2 bis 5,  
5 R<sup>4</sup> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5  
C-Atomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 12  
C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12  
C-Atomen, und  
R<sup>5</sup> eine Arylengruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist, und  
10 B den von Diazoniumgruppen freien Rest eines aroma-  
tischen Amins, Phenols, Thiophenols, Phenoleters,  
aromatischen Thioethers, aromatischen Kohlenwasser-  
stoffs, einer aromatischen heterocyclischen Verbin-  
15 dung oder eines organischen Säureamids bedeuten.

Ein besonders bevorzugtes Diazoniumsalz ist das Poly-  
kondensationsprodukt aus 3-Methoxy-diphenylamin-4-  
diazoniumsulfat und 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenyl-  
20 ether im Molverhältnis 1:1, ausgefällt als Mesitylen-  
sulfonat.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Gemischs an Diazonium-  
salz beträgt bevorzugt etwa 3 bis 20 Gew.-%, besonders  
25 bevorzugt etwa 5 bis 18 Gew.-% und insbesondere etwa  
10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt  
an nichtflüchtigen Bestandteilen.

30

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 7 -

Das erfindungsgemäße photopolymerisierbare Gemisch  
enthält außerdem einen monomeren Acryl- oder Methacryl-  
säureester mit drei bis sechs ungesättigten Resten und  
ein Urethangruppen enthaltendes Oligomeres, das nach-  
stehend genauer beschrieben wird.

Bei dem Monomeren handelt es sich um einen Acryl- oder  
Methacrylsäureester, der bei bildmäßiger Bestrahlung  
zur Reaktion mit dem Urethanoligomeren befähigt ist.  
Bevorzugte Monomere sind flüssige oder feste Verbindungen,  
deren Viskosität bei 25° C höher als 700 mPa·s,  
bevorzugt höher als 2000 mPa·s und insbesondere höher  
als 4000 mPa·s ist.

Verbindungen, die erfindungsgemäß geeignete Monomere  
darstellen, sind beispielsweise Trimethylolpropan-  
triacylat und dessen ethoxylierte oder propoxylierte  
Homologen, Trimethylolpropantrimethacrylat und dessen  
ethoxylierte oder propoxylierte Homologen, Penta-  
erythrittriacylat und -trimethacrylat, Dipenta-  
erythritpentaacylat und -pentamethacrylat, Dipenta-  
erythrithexaacylat und -hexamethacrylat, sowie Penta-  
erythrittetraacylat und -tetramethacrylat. Bevorzugt  
wird das Dipentaerythritpentaacylat; es kann mit Vor-  
teil auch eine Kombination geeigneter Monomere ein-  
gesetzt werden.

Der Anteil des Gemischs an Monomeren beträgt bevorzugt  
etwa 10 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 15 bis  
30 Gew.-%, und insbesondere etwa 15 bis 25 Gew.-%.

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 8 -

jeweils bezogen auf den Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen.

5 Als oligomere Bestandteile des erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemischs werden Oligomere mit einer Hauptkette bevorzugt, die aus einer aliphatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol erhalten wurde. Bevorzugt werden lineare Dicarbonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Die Herstellung des  
10 Polyesters erfolgt so, daß die erhaltene Verbindung endständige Hydroxygruppen aufweist. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Sandler und Karo, Polymer Synthesis, Vol. 2, Academic Press 1977, S. 140-167, beschrieben. Das Polyesterdiol  
15 wird dann mit einem vorzugsweise aliphatischen, insbesondere cycloaliphatischen Diisocyanat mit 2 bis 13 C-Atomen, so umgesetzt, daß eine der beiden Isocyanatgruppen mit der endständigen Hydroxygruppe am Ende der Polyesterkette reagiert. Die andere Isocyanatgruppe  
20 wird anschließend mit einem Hydroxygruppen enthaltenden Acrylat oder Methacrylat umgesetzt. Beispielsweise wird 1,6-Hexandiol mit Adipinsäure und der entstandene Polyester dann mit Dicyclohexylmethan-4,4'-bis-diisocyanat im Molverhältnis 2:1 (Diisocyanat/Polyester) umgesetzt.  
25 Das Reaktionsprodukt wird mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 2:1 umgesetzt, wobei ein polymerisierbares Oligomeres erhalten wird.

30 Weitere geeignete oligomere Diole sind z. B. Polyether, die durch Umsetzung eines Diols mit einem Alkylenoxid

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 9 -

erhalten werden, wobei das Molverhältnis von Diol zu Alkylenoxid größer als 1:1 sein muß, damit ein Polymeres erhalten wird; und Epoxide, die durch Umsetzung einer symmetrischen Diglycidylverbindung mit einem Diol erhalten werden, wobei das Molverhältnis von Diol zu Diglycidylverbindung größer als 1:1 sein muß, damit ein Polymeres mit endständigen Hydroxylgruppen erhalten wird.

Geeignete Polyester werden zum Beispiel aus Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain- oder Sebacinsäure und Ethylen-, Diethylen-, Neopentyl-, Propylen- und Dipropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder 2-Ethyl-1,6-hexandiol erhalten.

Geeignete Polyether werden zum Beispiel aus den obengenannten Diolen und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran hergestellt.

Geeignete Epoxide werden zum Beispiel aus den obengenannten Diolen und Diglycidylisophthalat, Diglycidylterephthalat, Diglycidylphthalat oder Bisphenol-A-diglycidylether hergestellt.

Als Diisocyanate können zum Beispiel Ethylen-diisocyanat, Propylendiisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 1-Methyl-cyclohexan-2,3-diisocyanat, 1-Methyl-cyclohexan-2,6-diisocyanat,

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 10 -

Lysindiisocyanat, 1,2-Bis-(4-isocyanato-cyclohexyl)-ethan und Isophorondiisocyanat eingesetzt werden.

5 Zu den als Endgruppen geeigneten Verbindungen gehören zum Beispiel Hydroxyethylacrylat und -methacrylat, Hydroxypropylacrylat und -methacrylat, 1,3-Butandiolacrylat und -methacrylat, 2,4-Butandiolacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, Neopentylglykolacrylat und -methacrylat, Pentaerythrittriacrylat und -trimethacrylat, sowie die Monoacrylate und Monomethylacrylate  
10 von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und von Copolymeren von Ethylenglykol und Propylenglykol.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt die Oligomeren mit einem Molekulargewicht von etwa 1500 bis 4000, insbesondere von etwa 2000 bis 3500, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Oligomere verwendet, deren Molekulargewicht etwa 3000 beträgt. Vorteilhafterweise liegt das Oligomere in fester oder  
20 halbfester Form vor, d. h., seine Viskosität bei 25° C ist größer als etwa 480 Pa·s. Der bevorzugte Anteil des strahlungspolymerisierbaren Gemischs an Oligomerem beträgt etwa 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere etwa 15 bis 30 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt beträgt er etwa  
25 15 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt.

Erfindungsgemäß ist weder eine Sauerstoffsperrschicht  
30 nötig, noch muß das Verfahren in einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff durchgeführt werden. Dadurch

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 11 -

ergeben sich die Vorteile, daß 1.) das lästige Auftragen einer zweiten Schicht entfällt, 2.) der Brechungsindex und die Löslichkeit der Sauerstoffsperrschicht nicht mehr berücksichtigt werden müssen, 3.) es nicht  
5 mehr zu einer Beeinträchtigung der Farbannahme durch die Bildstellen aufgrund von nicht entfernten Resten der Sauerstoffsperrschicht kommt, und 4.) keine zu hohe Bilddichte infolge der Sperrschicht mehr befürchtet werden muß.

10 Außerdem kann das durch Strahlung polymerisierbare erfindungsgemäße Gemisch noch andere Bestandteile, wie stabilisierende Säuren, Belichtungsindikatoren, Weichmacher, Photoaktivatoren und Farbmittel enthalten.

15 Geeignete stabilisierende Säuren sind zum Beispiel Phosphor-, Citronen-, Benzoe-, m-Nitrobenzoe-  
4-(p-Anilinophenylazo)-benzolsulfon-, 4,4'-Dinitro-  
2,2'-stilbendisulfon-, Itacon-, Wein- und p-Toluol-  
20 sulfonsäure, sowie deren Gemische. Phosphorsäure wird als stabilisierende Säure bevorzugt. Der Anteil der gegebenenfalls zugesetzten stabilisierenden Säure am durch Strahlung polymerisierbaren Gemisch beträgt vorzugsweise etwa 0,3 bis 2,0 %, insbesondere etwa 0,75  
25 bis 1,5 %.

30 Zu den erfindungsgemäß geeigneten Belichtungsindikatoren zählen u. a. 4-Phenylazodiphenylamin, Eosin, Azobenzol, Calcozine, Fuchsin-Farbstoffe, Kristallviolett und Methylenblau. 4-Phenylazodiphenylamin wird

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 12 -

bevorzugt. Der Anteil des gegebenenfalls zugesetzten  
Belichtungsindikators am Gemisch beträgt vorzugsweise  
etwa 0,001 bis 0,0035 Gew.-%, insbesondere etwa 0,002  
bis 0,030 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt etwa  
5 0,005 bis 0,02 Gew.-%.

Der im Gemisch gegebenenfalls enthaltene Photoaktivator  
sollte eine Aminoverbindung sein, durch deren  
synergistisches Zusammenwirken mit dem radikalischen  
10 Photoinitiator die Radikallebensdauer des Photoini-  
tiators, die normalerweise bei etwa  $10^{-9}$  bis  $10^{-15}$   
Sekunden liegt, ausgedehnt wird. Beispiele geeigneter  
Photoaktivatoren sind 2-(m-Butoxy)-ethyl-4-dimethyl-  
aminobenzoat und acrylierte Amine. Ethyl-4-dimethyl-  
15 aminobenzoat wird bevorzugt. Der Anteil an Photoakti-  
vator im erfindungsgemäßen Gemisch liegt bevorzugt bei  
1,0 bis 4 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann ferner einen Weich-  
20 macher enthalten. Zu den geeigneten Weichmachern zählen  
zum Beispiel Tributylphthalat, Triarylphosphat und be-  
vorzugt Dioctylphthalat. Der Anteil an Weichmacher im  
Gemisch liegt vorzugsweise bei etwa 0,5 bis 1,25 Gew.-%.

25 Zu den geeigneten Farbmitteln zählen u. a. Rhodamin,  
Calcozin, Viktoriablauf und Methylviolett und Pigmente  
wie Anthrachinon und Phthalocyanin. Im allgemeinen  
liegt das Farbmittel in Form einer Pigmentdispersion  
vor, die ein oder mehrere Pigmente und/oder Farbstoffe  
30 enthält, die in einem geeigneten Lösemittel oder Löse-

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 13 -

mittelgemisch dispergiert wurden. Der Anteil des gegebenenfalls zugesetzten Farbmittels am erfindungsgemäßen Gemisch beträgt vorzugsweise etwa 1,5 bis 4,0 Gew.-%, insbesondere etwa 1,75 bis 3,0 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt etwa 2,0 bis 2,75 Gew.-%.

Für die Herstellung einer Beschichtungslösung für Flachdruckplatten kann das erfindungsgemäße Gemisch in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch dispergiert werden. Hierfür geeignete Lösemittel sind zum Beispiel Tetrahydrofuran, Propylenglykolmonomethylether, Butyrolacton, Ethylenglykolmonomethylether, andere Ethylenglykolether, Alkohole, wie Ethylalkohol und n-Propanol und Ketone, wie Methylethylketon, sowie Mischungen aus diesen Mitteln. Bevorzugt wird als Lösemittel eine Mischung aus Tetrahydrofuran, Propylenglykolmonomethylether und Butyrolacton verwendet.

Zu den Trägermaterialien, die für die Beschichtung mit dem erfindungsgemäßen Gemisch zur Herstellung von Flachdruckplatten geeignet sind, zählen transparente Folien, z. B. aus Polyester; Aluminium und seine Legierungen, andere Metalle, Silizium und ähnliche bekannte Stoffe.

Zur Herstellung lichtempfindlicher Materialien, z. B. von Flachdruckplatten, wird ein Schichtträger auf Basis von Aluminium zunächst vorzugsweise in bekannter Weise, z. B. durch Drahtbürsten, Naßschleifen oder auf elektrochemischem Weg, z. B. in einem Salzsäureelektrolyten,

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 14 -

aufgerauht. Die aufgerauhte Platte wird danach vorzugsweise auf bekannte Weise anodisch oxidiert, z. B. in Schwefel- oder Phosphorsäure. Die aufgerauhte und anodisch oxidierte Oberfläche kann anschließend noch  
5 einer hydrophilierenden Nachbehandlung unterworfen werden, z. B. mit Polyvinylphosphonsäure. Die solchermaßen vorbereitete Platte wird mit dem erfindungsgemäßen Gemisch beschichtet. Das Schichtgewicht beträgt vorzugsweise etwa 0,6 bis 2,5 g/m<sup>2</sup>, insbesondere etwa 0,8 bis  
10 2,0 g/m<sup>2</sup>, und ganz besonders bevorzugt etwa 1,2 bis 1,5 g/m<sup>2</sup>; es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht von entscheidender Bedeutung.

Die so hergestellte Druckplatte wird bevorzugt durch  
15 eine negative Testvorlage mittels aktinischer Strahlung so belichtet, daß nach dem Entwickeln auf einem Staufkerkeil mit 21 Stufen die Stufe 6 voll gedeckt ist. Die belichtete Platte wird mit einem geeigneten Entwickler entwickelt, z. B. mit einem Entwickler auf der Basis  
20 organischer Lösemittel. Bevorzugt wird ein Entwickler verwendet, der 2-Propoxyethanol, ein nichtionisches Netzmittel und ein anorganisches Salz enthält. Entwickler dieser Art sind beispielsweise in den US-A 4 308 340 und 4 381 340 beschrieben. Die entwickelte  
25 Platte wird üblicherweise noch mit einem Konservierungsmittel behandelt, das ein hydrophiles Polymeres, z. B. in kaltem Wasser lösliches Dextrin und/oder Polyvinylpyrrolidon, ein nichtionisches Netzmittel, ein Feuchthaltemittel, ein anorganisches Salz  
30 oder Wasser enthalten kann, wie aus der US-A 4 213 887 hervorgeht.

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 15 -

Es ist bekannt, daß die mit einer so hergestellten  
Platte erzielbare Druckauflage durch eine Einbrenn-  
behandlung der belichteten und entwickelten Druckplatte  
noch gesteigert werden kann. Bei einer fachgerechten  
5 Einbrennbehandlung wird die Druckplatte zunächst mit  
einer Lösung behandelt, durch die eine Hydrophilie-  
einbuße der Bildhintergrundstellen beim Einbrennen  
verhindert wird. Eine hierfür geeignete Lösung wird  
beispielsweise in der US-A 4 355 096 beschrieben. Nach  
10 dieser vorbereitenden Behandlung wird die Platte bei  
einer Temperatur zwischen 180° C und der Verformungs-  
temperatur des Trägers, bevorzugt bei etwa 240° C,  
wärmebehandelt. Die Einbrenndauer ist umgekehrt pro-  
portional zur Temperatur und schwankt zwischen etwa  
15 2 und 15 Minuten. Bei 240° C beträgt sie etwa 7 Minu-  
ten.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher  
erläutert. Keine der nach den Beispielen 1 bis 5 her-  
20 gestellten Platten ist mit einer Sauerstoffsperrschicht  
versehen oder in einer Schutzgasatmosphäre aus Stick-  
stoff verarbeitet worden.

#### Beispiel 1

25 Eine 20 x 65 cm große Platte aus einer für Druckzwecke  
geeigneten Aluminiumlegierung des Typs 1100 wird mit  
einer wäßrig-alkalischen Entfettungslösung entfettet  
und in einem Medium aus Salpetersäure und Aluminium-  
nitrat mit Wechselstrom von 900 Coulomb elektrochemisch  
30 aufgerauht. Die aufgerauhte Platte wird gut abgespült  
und in einem Schwefelsäurebad anodisch oxydiert. Die

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 16 -

Stromstärke und Spannung werden so gewählt, daß eine Oxidschicht von  $2,8 \text{ g/m}^2$  erhalten wird. Danach wird die Platte nochmals abgespült und durch Tauchen in eine Polyvinylphosphonsäurelösung hydrophiliert. Nach einem letzten Spülgang wird die Platte getrocknet und anschließend mit einer Lösung der folgenden Zusammensetzung schleuderbeschichtet:

10	4,54 Gew.-%	eines Terpolymeren aus Vinylacetat-, Vinylalkohol- und Vinylformaleinheiten (Handelsprodukt Formvar 12/85),
	2,01 "	Dipentaerythritpentaacrylat,
	2,01 "	des unten angegebenen polymerisierbaren Urethanoligomeren,
15	1,22 "	des Polykondensationsprodukts aus 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylensulfonat und
	0,32 "	2-(4-Styryl-phenyl)-4,6-bis-trichlor-methyl-triazin in.
20	89,90 "	Ethylenglykolmonomethylether.

Das polymerisierbare Urethanoligomere wird hergestellt durch Umsetzen eines Polyesterdiols aus 1,6-Hexandiol und Adipinsäure mit Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat im Molverhältnis 1:2 und weiteres Umsetzen des erhaltenen Diisocyanats mit 2 mol Hydroxyethylacrylat.

Die beschichtete und getrocknete Platte wird mittels aktinischer Strahlung durch eine negative Testvorlage

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 17 -

so belichtet, daß Stufe 7 eines 21-Stufen-Stauffer-  
Keils voll gedeckt ist. Die Platte wird mit einem  
Gemisch aus

5	14,85 Gew.-%	2-Propoxy-ethanol,
	11,15 "	n-Propanol,
	8,00 "	MgSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O,
	1,50 "	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (wasserfrei),
	1,50 "	Polyvinylpyrrolidon (Molekulargewicht
10		10.000),
	0,75 "	Nonylphenolpolyoxyethylenether
		(40 mol Ethylenoxid) als 70 %ige wäßrige
		Lösung,
	1,00 "	Polyethylenglykol 200 und
15	61,25 "	Wasser

entwickelt und mit einem Gemisch aus

	5,52 Gew.-%	Dextrin (hydrolysiertes Tapiokadextrin),
20	1,61 "	Natriumoctylsulfat,
	1,00 "	Isooctylphenolpolyoxyethylenether
		(4,5 mol Ethylenoxid),
	0,05 "	1,4-Dimethyl-6-acetoxy-dioxan,
	2,37 "	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> und
25	89,45 "	Wasser

konserviert. Von der fertigen Druckplatte wird auf  
einer Solna-Bogenoffsetmaschine, die mit einem Dahl-  
gren-Feuchtwerk ausgestattet ist, mit stark abreibender  
30 Druckfarbe und bei großer Belastung in der Maschine so

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 18 -

lange gedruckt, bis die Platte unbrauchbar wird. Es werden 595.000 gute Drucke erhalten.

Beispiel 2 (Vergleich)

- 5 Eine Flachdruckplatte wird nach den Angaben in Beispiel 1 hergestellt und verarbeitet, das polymerisierbare Urethanoligomere wird jedoch weggelassen. Die so hergestellte Platte liefert lediglich 315.000 gute Drucke.

10 Beispiel 3 (Vergleich)

Eine Flachdruckplatte wird nach den Angaben in Beispiel 1 hergestellt und verarbeitet, das Dipentaerythritpentaacrylat wird jedoch weggelassen. Die so hergestellte Platte liefert lediglich 340.000 gute Drucke.

15

Beispiel 4 (Vergleich)

- Eine Flachdruckplatte wird nach den Angaben in Beispiel 1 hergestellt und verarbeitet, doch wird die Diazoverbindung weggelassen. Die so hergestellte Platte liefert  
20 lediglich 220.000 gute Drucke.

Beispiel 5 (Vergleich)

- Eine Flachdruckplatte wird nach den Angaben in Beispiel 1 hergestellt und verarbeitet, doch wird das 2-(4-Styryl-phenyl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-triazin weggelassen. Die so hergestellte Platte liefert lediglich  
25 335.000 gute Drucke.

- 30 Es ist ersichtlich, daß mit erfindungsgemäß hergestellten Druckplatten (nach Beispiel 1) wesentlich höhere Druckauflagen erzielt werden.

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

84/K106

- 19 -

25. November 1985

WLK-Dr.N.-ur

### Patentansprüche

1. Lichtempfindliches Gemisch, das als wesentliche Bestandteile

5

- a) ein polymeres Bindemittel,
- b) ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt,
- c) einen radikalisch polymerisierbaren Acryl- oder Methacrylsäureester und
- 10 d) einen Initiator für die Photopolymerisation

enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der radikalisch polymerisierbare Acryl- oder Methacrylsäureester ein Gemisch aus

15

- c1) einem niedermolekularen Acryl- oder Methacrylsäureester mit 3 bis 6 ungesättigten Gruppen und
- c2) einem Urethangruppen enthaltenden Oligomeren ist, das durch Umsetzen eines im wesentlichen linearen oligomeren Diols mit 2 mol eines Diisocyanats und weiteres Umsetzen des erhaltenen oligomeren Diisocyanats mit 2 mol eines Hydroxyalkylesters der Acryl- oder Methacrylsäure erhalten worden ist.

20

25 2. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Bindemittel ein Epoxyharz, Polyvinylester, Polyvinylacetal, Polyester, Polyamid, Polyether, Polyurethan, ein Polyacryl- oder -methacrylsäureester oder ein Mischpolymerisat eines der diesen Polymeren zugrundeliegenden Monomeren ist.

30

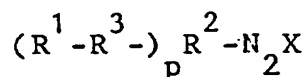
0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 20 -

3. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator eine Verbindung mit mindestens einer photolytisch spaltbaren Trichlor-methylgruppe ist.

5  
4. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt wiederkehrende Einheiten A-N<sub>2</sub>X und B enthält, die durch zweibindige, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitete Zwischenglieder verbunden sind, wobei die Einheiten A-N<sub>2</sub>X sich aus Verbindungen der allgemeinen Formel



15 ableiten und wobei

X das Anion der Diazoniumverbindung,  
p<sub>1</sub> eine ganze Zahl von 1 bis 3,  
R<sup>1</sup> einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest mit mindestens einer kondensationsfähigen Position,  
20 R<sup>2</sup> eine Arylengruppe der Benzol- oder Naphthalinreihe,  
R<sup>3</sup> eine Einfachbindung oder eine der Gruppen:

25 -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-NR<sup>4</sup>-  
-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>4</sup>-,  
-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>4</sup>-,  
30 -S-CH<sub>2</sub>-CO-NR<sup>4</sup>-,

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 21 -

-O-R<sup>5</sup>-O-,

- O -,

- S - oder

-CO-NR<sup>4</sup>-

bedeuten, worin

q eine Zahl von 0 bis 5,

r eine Zahl von 2 bis 5,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5  
C-Atomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 12  
C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12  
C-Atomen, und

R<sup>5</sup> eine Arylengruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist, und

B den von Diazoniumgruppen freien Rest eines aroma-  
tischen Amins, Phenols, Thiophenols, Phenoleters,  
aromatischen Thioethers, aromatischen Kohlenwasser-  
stoffs, einer aromatischen heterocyclischen Verbin-  
dung oder eines organischen Säureamids bedeuten.

5. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß es den niedermolekularen  
Acryl- oder Methacrylsäureester in einer Menge von 10  
bis 35 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestand-  
teile des Gemischs enthält.

0184725

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, N.J. 08876/USA

- 22 -

5 6. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß es das Urethangruppen  
enthaltende Oligomere in einer Menge von 10 bis 35  
Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile  
des Gemischs enthält.

10 7. Lichtempfindliches Material mit einem Schicht-  
träger und einer darauf aufgetragenen lichtempfind-  
lichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die licht-  
empfindliche Schicht aus einem lichtempfindlichen  
Gemisch gemäß Anspruch 1 besteht.

15

Y<sub>h</sub>

20

25

30



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 184 725**  
**A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85115125.8

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **G 03 F 7/02**  
**G 03 C 1/68**

(22) Anmeldetag: 28.11.85

(30) Priorität: 05.12.84 US 678912

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.06.86 Patentblatt 86/25

(88) Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 27.08.86

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB NL

(71) Anmelder: AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Route 202-206 North  
Somerville, N.J. 08876(US)

(72) Erfinder: Walls, John E.  
19 Bowlby Street  
Hampton, N.J. 08801(US)

(72) Erfinder: Tellechea, Carlos  
82 East End Avenue  
Shrewsbury New Jersey 07701(US)

(74) Vertreter: Euler, Kurt Emil, Dr. et al,  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Rheingastrasse  
190 Postfach 3540  
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

(54) Lichtempfindliches Gemisch.

(57) Es wird ein lichtempfindliches Gemisch beschrieben, das als wesentliche Bestandteile ein polymeres Bindemittel, ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt, einen Initiator für die Photopolymerisation, einen niedermolekularen Acryl- oder Methacrylsäureester mit 3 bis 6 ungesättigten Gruppen und ein Urethangruppen enthaltendes Oligomeres enthält, das durch Umsetzen eines im wesentlichen linearen oligomeren Diols mit 2 mol eines Diisocyanats und weiteres Umsetzen des erhaltenen oligomeren Diisocyanats mit 2 mol eines Hydroxyalkylesters der Acryl- oder Methacrylsäure erhalten worden ist.

Das Gemisch ist zur Herstellung von Flachdruckplatten mit hoher Auflage geeignet.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0184725

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 5125

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	FR-A-2 450 473 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) * Seite 3, Zeile 13 - Seite 4, Zeile 10; Seite 8, Zeile 22 - Seite 12, Zeile 2; Beispiel 1; Seite 26, Zeilen 11-25 * & DE - A - 3 007 212 (Kat. D)	1-7	G 03 F 7/02 G 03 C 1/68
Y	US-A-4 316 949 (P.C. PETRELLIS et al.) * Spalte 1, Zeile 59 - Spalte 5, Zeile 3; Beispiel 1 *	1,7	
Y	FR-A-2 153 468 (KALLE AG) * Seite 6, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 24 *	4	
A	DE-A-2 917 483 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) * Herstellungsbeispiel II *	1,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)  G 03 F G 03 C
D, A	DE-A-2 903 270 (POLYCHROME CORP.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-06-1986	Prüfer MARKOWSKI
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			